DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2003 EPO. All rts. reserv.
5930635
Basic Patent (No,Kind,Date): JP 62034325 A2 870214 <No. of Patents: 002>
MAGNETIC RECORDING MEDIUM (English)
Patent Assignee: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND
Author (Inventor): YAMAMOTO KENJI; HOSOKAWA YOICHI; NAKAYAMA TAKEHISA; OWADA YOSHIHISA
IPC: *G11B-005/66; G11B-005/72
Derwent WPI Acc No: *C 87-083260;
JAPIO Reference No: *110216P000097;
Language of Document: Japanese
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
JP 62034325	A2	870214	JP 85174670	A	850808	(BASIC)
JP 91023973	B4	910402	JP 85174670	A	850808	

Priority Data (No,Kind,Date):
JP 85174670 A 850808

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.
02117425

MAGNETIC RECORDING MEDIUM

PUB. NO.: **62-034325** [JP 62034325 A]
PUBLISHED: February 14, 1987 (19870214)
INVENTOR(s): YAMAMOTO KENJI
HOSOKAWA YOICHI
NAKAYAMA TAKEHISA
OWADA YOSHIHISA
APPLICANT(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD [000094] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 60-174670 [JP 85174670]
FILED: August 08, 1985 (19850808)
INTL CLASS: [4] G11B-005/66; G11B-005/72
JAPIO CLASS: 42.5 (ELECTRONICS -- Equipment)
JAPIO KEYWORD:R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS -- Glass Conductors); R101 (APPLIED ELECTRONICS -- Video Tape Recorders, VTR); R138 (APPLIED ELECTRONICS -- Vertical Magnetic & Photomagnetic Recording)
JOURNAL: Section: P, Section No. 595, Vol. 11, No. 216, Pg. 97, July 14, 1987 (19870714)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a magnetic recording medium having high mechanical strength, resistance to scratching, good runnability and good wear resistance by forming one kind of protective layer selected from an a-Si layer, amorphous layer containing Si, polycrystalline layer containing Si, amorphous C film and diamond- like C film by a plasma CVD method on a magnetic layer.

CONSTITUTION: The protective layer consisting of the kind of the layer selected from the a-Si layer, the polycrystalline layer containing Si, the amorphous C (carbon) film and diamond-like C film or the layer combined with a plural of such layers is formed by the plasma CVD method on the magnetic layer provided on a nonmagnetic base. The thickness of the protective layer is preferably 10-500 angstroms . For example, the layers consisting of .mu.c-SiC, polycrystalline SiC, .mu.c-SiN, polycrystalline SiN, .mu.c-SiO(sub 2) and polycrystalline SiO(sub 2) are used as the polycrystalline layer containing Si. a-C:H, a-C:H:F, C film containing pulverous diamond crystal in the graphite layer, etc. are used for the amorphous C film and diamond-like C film.

⑲日本国特許庁(JP)　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)　昭62－34325

⑤1Int.Cl.⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬公開　昭和62年(1987)2月14日
G 11 B 5/66		7350－5D	
5/72		7350－5D	

審査請求　未請求　発明の数 1　(全5頁)

⑤4発明の名称　磁気記録媒体

⑳特　願　昭60－174670
㉒出　願　昭60(1985)8月8日

⑦2発明者　山本　憲治　神戸市垂水区塩屋町6－31－17　三青荘
⑦2発明者　細川　洋一　神戸市垂水区塩屋町6－31－17　三青荘
⑦2発明者　中山　威久　神戸市垂水区舞子台2－9－30－1020
⑦2発明者　太和田　善久　神戸市北区大池見山台14－39
⑦1出願人　鐘淵化学工業株式会社　大阪市北区中之島3丁目2番4号
⑦4代理人　弁理士　朝日奈　宗太　外1名

明　細　書

1発明の名称

磁気記録媒体

2特許請求の範囲

1　非磁性支持体上に設けられた磁性層の保護層として、非晶質シリコン層、シリコンを含む非晶質層、シリコンを含む多結晶質層、非晶質カーボン膜およびダイヤモンド状カーボン膜よりなる群からえらばれた少なくとも1層の保護層が設けられてなる磁気記録媒体。

2　前記保護層に1㎟当り1～50㎛φの穴が10^2～10^5個存在する特許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体。

3　前記保護層がRFプラズマCVD法、外部からDCバイアスを印加したRFプラズマCVD法、DCプラズマCVD法またはRFおよびDC両者混合のプラズマCVD法により形成されてなる特許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体。

3発明の詳細な説明

［産業上の利用分野］

本発明は磁気テープ、磁気ディスクなどの磁気記録媒体に関する。さらに詳しくは、潤滑性、耐摩耗性などに優れた磁気記録媒体に関する。

［従来の技術］

従来の磁気記録媒体の多くは、有機バインダー中に磁性体粉を分散させた塗液を非磁性支持体上に塗布、乾燥して磁性層が形成され、製造されている。

近年、記録すべき情報量の増加に伴い、バインダーを使用しないでスパッター法、イオンプレーティング法などにより磁性層を形成する磁気記録媒体が提案されており、とくに垂直磁化膜を用いた磁気記録媒体が記録容量が大きいという点から注目されている。

前記のごとき磁気記録媒体に用いる磁性層としては、たとえば垂直磁化膜のばあいにはCo-Crのスパッター法による膜があげられるが、このような磁性層を設けた磁気記録媒体は、摺接

的強度が充分でなく、磁気ヘッド、ガイドローラー、ライナーなどとの摩擦により傷つきやすく、摩擦係数が大きく、走行性も充分でなく、さらに耐候特性も充分でないなどの欠点を有している。

これらの欠点を改善するため、プラズマ重合法により含フッ素ポリマー膜やMoなどの金属含有含フッ素ポリマー膜を保護膜として設ける方法も提案されている。

[発明が解決しようとする問題点]

スパッター法やイオンプレーティング法などにより磁性膜を形成した磁気記録媒体の前記のごとき欠点を解消するために、保護膜としてプラズマ重合法によりポリマー膜を形成してもなお耐摩耗性が充分でなく、その上、磁性特性が低下するという新たな欠点が生じる。

本発明は、スパッター法やイオンプレーティング法などにより磁性膜を形成した磁気記録媒体の欠点を、新たな欠点を生ぜしめることなく解決することを目的とするものである。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、スパッター法やイオンプレーティング法などにより形成した磁性膜上に、プラズマCVD法により非晶質シリコン(a-Si)膜、a-SiC膜またはダイヤモンド状(硬質)カーボン膜などを形成すると、プラズマ重合法によるポリマー膜のばあいと比較して磁性特性の低下がはるかに少なく、形成した膜の付着力が大きく、ひっかき試験に対しても良好で耐摩耗性に優れたものになることが見出されたことによりなされたものであり、非磁性支持体上に設けられた磁性層の保護膜として、非晶質シリコン膜、シリコンを含む非晶質膜、シリコンを含む多結晶質膜、非晶質カーボン膜およびダイヤモンド状カーボン膜よりなる群からえらばれた少なくとも1種の保護膜が設けられてなる磁気記録媒体に関する。

[実施例]

本発明に用いる非磁性支持体にはとくに限定はなく、通常磁気記録媒体の支持体として用いられる支持体であれば使用しうる。このような非磁性支持体の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、エンジニアリングプラスチックスとして用いられる芳香族ポリエステルなどのポリエステル類、、ポリイミド類などから形成された厚さ2000Å～1mm程度のフィルムまたはシート状物などがあげられる。

本発明においては前記非磁性支持体に、たとえば通常のスパッター法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、メッキ法などの方法により、Co-Cr、Co-P、Co-Ni-P、Co、Co-Niなどからなる膜厚500Å～5μm程度の磁性膜が形成され、さらに該磁性膜の上に保護膜が設けられている。

前記保護膜は、非晶質シリコン膜、シリコンを含む非晶質膜、シリコンを含む多結晶質膜、非晶質カーボン膜またはダイヤモンド状カーボン膜のいずれかの膜あるいはこれらの膜を複数組合わせた膜からなり、その厚さとしては10～3000Åが好ましく、10～500Åがさらに好ましい。

前記厚さが10Å未満になると、薄すぎて保護膜としての効果が充分でなくなる傾向が生じ、3000Åをこえると、磁性膜と磁気ヘッドとの間隔が大きくなり、スペース損失が大きくなり、再生出力が低下する傾向が生じる。またそのビッカース硬度は500以上が好ましく、1000～6000がさらに好ましい。前記硬度が500未満になると保護膜に傷がつきやすくなったり、はがれやすくなったりする傾向が生じる。

前記保護膜は磁性膜の上に一面に設けられていてもよいが、磁気記録媒体として均質に作用するかぎり、部分的に保護膜の設けられていない部分あるいは部分的に保護膜がへっこんでいる部分があってもよい。部分的に保護膜の設けられていない部分があるばあいなどの具体例としては、1mm²当り1～50μmφ程度の穴が10^2～10^5個、好ましくは10^3～10^4個程度存在するようなばあいがあげられ、このように微小な穴が多数存在すると、磁気ヘッド、ガイドローラーなどとの接触面積が小さくなり、摩擦が小

さくなり、耐摩耗性、走行性などに優れた磁気記録媒体がえられる。

前記非晶質シリコン膜の具体例としては、非晶質シリコンのダングリングボンドが水素、フッ素、塩素などで補償されたa-Si:H、a-Si:F、a-Si:H:F、a-Si:H:Clなどから形成された膜があげられる。

また前記シリコンを含む非晶質膜の具体例としては、たとえばa-SiC:H、a:SiC:H:f、a-SiN:H、a:SiN:H:F、a-SiO:H、a-SiO:H:Fなどから形成された膜があげられる。

本明細書にいうシリコンを含む多結晶質膜とは、シリコンを含む結晶と非晶質とからなる微結晶膜あるいは結晶のみからなる多結晶膜で、その具体例としては、たとえばμc-SiC、多結晶SiC、μc-SiN、多結晶SiN、μc-SiO_2、多結晶SiO_2などから形成された膜があげられる。

さらに本発明に用いる非晶質カーボン膜およびダイヤモンド状カーボン膜としとは、たとえばそれぞれa-C:H、a-C:H:Fなど、およびグラファイト膜中にダイヤモンド微結晶を含むカーボン膜などがあげられる。

本発明に用いる保護膜が前記のごとくフッ素原子を含む物質から形成されているばあいには、磁気ヘッド、ガイドローラーなどとの摩擦が小さくなり、耐摩耗性、走行性に優れた磁気記録媒体がえられる。

つぎに本発明に用いる保護膜の形成法について説明する。

保護膜の形成法にはとくに限定はなく、

(a)磁性膜の設けられた非磁性支持体（基板）の存在下、原料ガスを高周波グロー放電により堆積させるRFプラズマCVD法、

(b)前記支持体を電極上に設置し、該電極に対向電極の電圧に対して負の電圧を印加し、原料ガスを直流放電により堆積させるDCプラズマCVD法、

(c)さらに(b)のDCに加えて高周波を印加し、DC、RF混合の放電をおこし、原料ガスを堆積させるRFとDCとの両者混合のプラズマCDV法、

(d)磁性膜の設けられた非磁性支持体を電極上に設置し、(a)と同様にしてRFプラズマCVD法で原料ガスを堆積させる際にDCバイアスを印加する方法

などの方法が例示され、300℃以下の基板温度で行なうのが好ましい。

これらの方法の中では(a)の方法よりも(b)の方法が、保護膜に微細な穴を設けることができ、摩擦を低くしうる、室温でも硬度が大きく耐摩耗性に優れた保護膜がえられるなどの点から好ましく、(b)の方法よりも(c)の方法が膜厚の均一性が良好で、絶縁性の保護膜を速く、厚く作製しうるなどの点から好ましい。

(a)の方法における一般的な条件としては、たとえば13.56MHzのRFを0.005～0.5W/cm²、反応室内圧力0.1～7Torr、基板温度 室温～300℃、原料ガス流量10～200SCCM程度の条件があげられる。

また(b)の方法における一般的な条件としては、たとえばDC-150V～-2KVであるほかはほぼ(a)と同様の条件があげられ、(c)の方法においては(a)の方法および(b)の方法における条件を併有する条件、たとえばDC-150V～-2KV（DC電流50mA～2A）とRF 0.005～0.5W/cm²とを混合したほかは(a)または(b)の方法と同様の条件が、好ましい条件としてあげられる。

さらに(d)の方法においては、(a)の方法の条件に加えてDCバイアス電圧を-150～+150V印加するのが一般的な条件である。

保護膜を形成するために用いる原料ガスとしては、SiH_4、Si_2H_6、SiF_4、SiF_2H_2などのシラン系ガス、CH_4、C_2H_6、C_2H_2、C_6H_6、C_4H_{10}などの炭化水素ガス、H_2ガス、CF_4、C_2F_6、$C_6H_5F_3$などのフッ素含有化合物ガスなどがあげられる。

たとえば保護膜として非晶質シリコン膜を形成するばあいには、SiH_4、SiF_4、Si_2H_6を単独または混合して、あるいはこれらとH_2とを併用して原料ガスとして用いるのが一般的であり、シリコンを含む非晶質膜を形成するばあい、あ

るいはシリコンを含む多結晶質膜を形成するばあいには、たとえばSiC:H 膜を形成するばあいには$SiH_4 + CH_4$、$SiH_4 + C_2H_4$、$SiH_4 + CH_4 + H_2$、$SiH_4 + CH_4 + CF_4 + H_2$など、SiN:H 膜を形成するばあいには$SiH_4 + NH_4 + H_2$などを原料ガスとして用いるのが一般的であり、非晶質カーボン膜あるいはダイヤモンド状カーボン膜を形成するばあいには、$CH_4 + H_2$、$CF_4 + CH_4 + H_2$、$C_2H_2 + H_2$、$C_2H_4 + H_2$などを原料ガスとして用いるのが一般的である。

保護層に微細な穴を設けると、すでに説明したように接触面積が小さく、摩擦が小さく、走行性が良好になり、磁性特性の低下がほとんどおこらないが、このような穴は保護層の形成をDCプラズマCVD 法またはRFおよびDC両者混合のプラズマCVD 法により行ない、DCを-550V ～ -1KVという負の高電圧を印加することにより形成せしめうる。この微細な穴は 5μmの厚さでも前記方法により形成可能である。さらにこのようにしてDCプラズマを用いて保護層を形成すると硬度の大きい保護層が形成される。

なお $CH_4 + CF_4 + H_2$のようにフッ素含有化合物を含むガスを原料ガスとして用い、DCプラズマCVD 法またはRFおよびDC両者混合のプラズマCVD 法で保護層を形成すると、基板温度が室温のばあいでも硬度が1000～7000という高い、耐摩耗性に優れた保護層がえられる。

このようにして形成される本発明に用いる保護層は磁性層への付着力が20～50kg／cmと大きく、保護層の摩擦係数は 0.15 ～ 0.30 と優れたものである。

つぎに本発明の磁気記録媒体を実施例にもとづき説明する。

実施例１

第１図に示すごとき装置でRF電源を用いず、DC電源を用いて保護層を形成した。

非磁性支持体である厚さ10.5μmのポリエチレンテレフタレート製のテープ上に磁性層としてCo－Niを厚さ 0.15 μmになるように蒸着法により堆積せしめた。

えられた磁性層を形設したテープ(1)の一部が第１図に示す上部電極(2)上にくるように設置し、ヒータ温度を50℃に設定し、原料ガスとしてCH_4ガス40SCCMを流し、反応室圧力を 0.5～ 1.5Torrに設定し、DC電圧を-300～-500V （DC電流 100～1000mA）印加し、約10分間放電させ、500Åの厚さのダイヤモンド状カーボン膜を保護層として形成した。なお上部電極(2)の面積(5)は、第２図に示すように、放電可能なように上部電極(2)に接する磁性層を形設したテープ(1)の面積(6)の２倍以上が必要である。また図中の(3)は高周波チョークコイル、(4)はロールである。

えられた磁気テープの記録波長 0.8μmでの再生出力は、保護層を設けないものにくらべて± 0.4dBであり、スペース損失は無視できた。該磁気テープをビデオ・テープ・レコーダーを用いて 100回往復走行させたのち、目視および光学顕微鏡（50倍）で観察したところ、すり傷は見とめられなかった。また摩擦係数は5g加重で走査速度 1.0cm／秒でステンレス球を押しつけて20cmの距離を往復運動させて求めた。走査回数０回での摩擦係数は 0.200、500回後の摩擦係数は 0.206で3%増加した。

前記ダイヤモンド状カーボン膜の硬度はマイクロビッカース法で3500、磁性層への付着性は50kg／cmと良好であった。ただしマイクロビッカース法での硬度および付着性は同一条件で作製した膜厚 3μmの保護層にて評価した。

実施例２

第１図に示すごとき装置を用いて保護層を形成した。

実施例１で用いた磁性層を形設したテープ(1)を実施例１と同様にセットし、第１図に示すしヒータ温度を50℃に設定し、原料ガスとしてCH_4ガス 20SCCM、H_2ガス 100SCCM、SiH_4ガス 0.1SCCMの混合ガスを流し、反応室圧力を 1.0 Torrに設定し、DC電圧を-550～-700V （DC電流 100～1000mA）、RF電圧を10～30W 印加し、DCおよびRF両者混合の放電を15分間行ない、約 800Åの厚さのダイヤモンド状カーボン膜を保

護層として形成した。

前記ダイヤモンド状カーボン膜は一面に形成された膜ではなく、1～50㎛φの穴が1㎟当り約10^4個存在する膜であった。なお前記の穴は保護層形成時に負の高電圧を印加することにより形成されたものである。

えられた磁気テープを用いて実施例1と同様にして特性をしらべたところ、マイクロビッカース法での硬度4000、保護層の磁性層への付着性は良好で、100回往復走行後のすり傷は目視および光学顕微鏡（50倍）で見とめられなかった。摩擦係数および500回パス後の変化はそれぞれ0.150および+1%で、記録波長0.8㎛での再生出力は、保護層を設けないものにくらべて±0.4dBであり、スペース損失は無視できるものであった。

〔発明の効果〕

本発明の磁気記録媒体は特定の保護層を有しているため、機械的強度が大きく傷つきにくく、走行性がよく、かつ耐摩耗性も良好で磁性特性の低下も少ないという特徴を有するものである。

4図面の簡単な説明

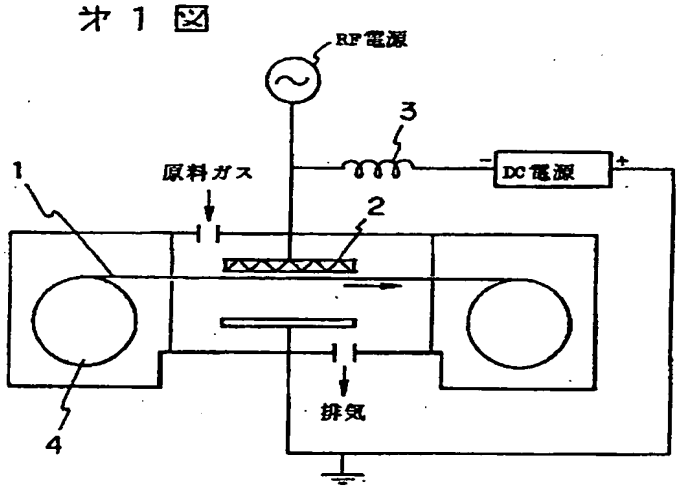
第1図は本発明の磁気記録媒体を製造する装置の一例に関する説明図、第2図は上部電極(2)上にテープ(1)が接している状態に関する説明図である。

（図面の主要符号）

(1)：磁性層を設けたテープ

特許出願人　　住友化学工業株式会社
代理人弁理士　　朝日奈宗太　ほか1名

第1図



1：磁性層を設けたテープ

第2図

